

(Translation of the first page of the Certified Copy)

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of  
the following Application as filed with this office.

Date of Application:	February 18, 2000
Application Number:	Patent Application No. 2000-041887
Applicant:	SUMITOMO METAL MINING Co., Ltd.

June 29, 2000

Commissioner  
Patent Office  
Takahiko Kondo (Sealed)  
Issuance No.

# 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-041887

出 願 人

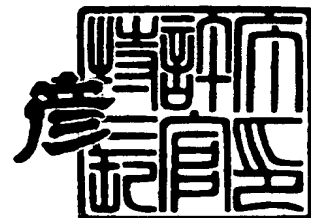
Applicant (s):

住友金属鉱山株式会社

2000年 6月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3054309

【書類名】 特許願

【整理番号】 S990478P

【提出日】 平成12年 2月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/20  
H01B 5/14

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友金属鉱山株式会社 中央研究所内

【氏名】 加藤 賢二

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友金属鉱山株式会社 中央研究所内

【氏名】 行延 雅也

【特許出願人】

【識別番号】 000183303

【住所又は居所】 東京都港区新橋5丁目11番3号

【氏名又は名称】 住友金属鉱山株式会社

【代表者】 青柳 守城

【代理人】

【識別番号】 100095223

【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋1丁目48番10号 25山京ビル  
901号

【弁理士】

【氏名又は名称】 上田 章三

【電話番号】 03(3971)8758

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 017455

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9108811

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電層形成用塗液

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 1 ～ 1 0 0 n m の金微粒子若しくは金を 5 ～ 9 5 重量%含有する金含有貴金属微粒子を主成分とし、透明基板上に透明導電層を形成する透明導電層形成用塗液において、

メルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物が含まれていることを特徴とする透明導電層形成用塗液。

【請求項 2】

上記金含有貴金属微粒子が、銀微粒子の表面に金をコーティングした金コート銀微粒子であることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電層形成用塗液。

【請求項 3】

無機バインダーが含まれていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の透明導電層形成用塗液。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブラウン管（C R T）、プラズマディスプレイパネル（P D P）、蛍光表示管（V F D）、液晶ディスプレイ（L C D）等表示装置の前面板等に利用される透明導電性基材の透明導電層形成用塗液に係り、特に、高透過率で機械的強度に優れ、かつ、低抵抗、低反射率並びに耐候性等の諸特性を有すると共に、可視光線域での透過光線プロファイルに優れた透明導電性基材の製造を可能とする透明導電層形成用塗液の改良に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年のオフィスオートメーション（O A）化によりオフィスに多くの O A 機器が導入され、O A 機器のディスプレイと向き合って終日作業を行わねばならない

という環境が最近珍しくない。

【 0 0 0 3 】

ところで、O A 機器の一例としてコンピュータの陰極線管（上記ブラウン管とも称する：C R T）等に接して仕事を行う場合、表示画面が見やすく、視覚疲労を感じさせないことの他に、C R T 表面の帯電によるほこりの付着や電撃ショックがないこと等が要求されている。更に、これ等に加えて最近ではC R T から発生する低周波電磁波の人体に対する悪影響が懸念され、このような電磁波が外部に漏洩しないことがC R T に対して望まれている。

【 0 0 0 4 】

そして、上記電磁波は偏向コイルやフライバックトランスから発生し、テレビジョンの大型化に伴って益々大量の電磁波が周囲に漏洩する傾向にある。

【 0 0 0 5 】

ところで、磁界の漏洩は偏向コイルの形状を変えるなどの工夫で大部分を防止することができる。一方、電界の漏洩もC R T の前面ガラス表面に透明導電層を形成することにより防止することが可能である。

【 0 0 0 6 】

このような電界の漏洩に対する防止方法は、近年、帯電防止のために取られてきた対策と原理的には同一である。しかし、上記透明導電層は、帯電防止用に形成されていた導電層よりもはるかに高い導電性が求められている。すなわち、帯電防止用には表面抵抗で  $10^8 \Omega / \square$  程度で十分とされているが、漏洩電界を防ぐ（電界シールド）ためには、少なくとも  $10^6 \Omega / \square$  以下、好ましくは  $5 \times 10^3 \Omega / \square$  以下、さらに好ましくは  $10^3 \Omega / \square$  以下である低抵抗の透明導電層を形成する必要がある。

【 0 0 0 7 】

そこで、上記要求に対処するため、従来よりいくつかの提案がなされているが、その中でも低コストでかつ低い表面抵抗を実現できる方法として、導電性微粒子をアルキルシリケート等の無機バインダーと共に溶媒中に分散した透明導電層形成用塗液をC R T の前面ガラスに塗布・乾燥後、 $200^\circ\text{C}$  程度の温度で焼成する方法が知られている。

## 【0008】

そして、この透明導電層形成用塗液を用いた方法は、真空蒸着やスパッタ法等他の透明導電層の形成方法に比べてはるかに簡便であり、製造コストも低く、CRTに処理可能な電界シールドとして極めて有利な方法である。

## 【0009】

この方法に用いられる上記透明導電層形成用塗液として、導電性微粒子にインジウム錫酸化物（ITO）を適用したものが知られている。しかし、得られる膜の表面抵抗が $10^4 \sim 10^6 \Omega/\square$ と高いため、漏洩電界を十分に遮蔽するには電界キャンセル用の補正回路が必要となることから、その分、製造コストが割高となる問題があった。一方、上記導電性微粒子に金属粉を用いた透明導電層形成用塗液では、ITOを用いた塗液に比べ、若干、膜の透過率が低くなるものの、 $10^2 \sim 10^3 \Omega/\square$ という低抵抗膜が得られる。従って、上述した補正回路が必要なくなるためコスト的に有利となり、今後主流になると思われる。

## 【0010】

そして、上記透明導電層形成用塗液に適用される金属微粒子としては、特開平8-77832号公報や特開平9-55175号公報等にも示されるように空気中で酸化され難い、銀、金、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属に限られている。これは、貴金属以外の金属微粒子、例えば、鉄、ニッケル、コバルト等が適用された場合、大気雰囲気下でこれ等金属微粒子の表面に酸化物皮膜が必ず形成されてしまい透明導電層として良好な導電性が得られなくなるからである。

## 【0011】

尚、上述した銀、金、白金、ロジウム、パラジウムなどの比抵抗を比較した場合、白金、ロジウム、パラジウムの比抵抗は、それぞれ10.6、5.1、10.8  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ で、銀、金の1.62、2.2  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ に比べて高く、表面抵抗の低い透明導電層を形成するには銀微粒子や金微粒子を適用した方が有利なため、上記金属微粒子として銀微粒子や金微粒子等が主に利用されている。

## 【0012】

但し、銀微粒子を適用した場合、硫化、酸化や食塩水、紫外線等による劣化が激しく耐候性に問題があるため、上記銀微粒子に代わって、最近、銀微粒子表面

を金等でコーティングした金コート銀微粒子や金と金以外の複数の貴金属(例えば銀)から成る合金微粒子等の金含有貴金属微粒子も提案されている。

## 【 0 0 1 3 】

また、一方では表示画面を見易くするために、フェイスパネル表面に防眩処理を施して画面の反射を抑えることも行われている。この防眩処理は、微細な凹凸を設けて表面の拡散反射を増加させる方法によってもなされるが、この方法を用いた場合、解像度が低下して画質が落ちるためあまり好ましい方法とはいえない。従って、むしろ反射光が入射光に対して破壊的干渉を生ずるように、透明皮膜の屈折率と膜厚とを制御する干渉法によって防眩処理を行うことが好ましい。このような干渉法により低反射効果を得るため、一般的には高屈折率膜と低屈折率膜の光学的膜厚をそれぞれ  $1/4\lambda$  と  $1/4\lambda$ 、あるいは  $1/2\lambda$  と  $1/4\lambda$  に設定した二層構造膜が採用されており、前述のインジウム錫酸化物 (ITO) 微粒子からなる膜もこの種の高屈折率膜として用いられている。

## 【 0 0 1 4 】

尚、金属においては、光学定数 ( $n - ik$ ,  $n$ : 屈折率,  $i^2 = -1$ ,  $k$ : 消衰係数) のうち、 $n$  の値は小さいが  $k$  の値が ITO 等と比べ極端に大きいため、金属微粒子からなる透明導電層を用いた場合でも、ITO (高屈折率膜) と同様に、二層構造膜で光の干渉による反射防止効果が得られる。

## 【 0 0 1 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで、金属膜は、本来、可視光線に対し透明でないため、上述した透明導電層の透過率を上げるためには透明導電層の膜厚を可能なかぎり薄くすることが望ましい。

## 【 0 0 1 6 】

しかし、透明導電層の膜厚を極端に薄くして金属微粒子径の 1 ~ 3 倍程度までにしてしまうと、透明導電層内での金属微粒子の密度が低下するようになる。こうなると金属微粒子同士の接触が少なくなり、この結果、導電パスが十分に形成されなくなるため透明導電層における抵抗値の上昇を引起こす問題があった。

## 【 0 0 1 7 】



また、金は化学的に不活性なため、金属微粒子として上記金微粒子あるいは金含有貴金属微粒子が適用された透明導電層においては、これ等金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子と透明導電層の一部を構成する酸化珪素等バインダーマトリックス間の結合が非常に弱い。このため、透明導電層の膜厚がそれ程薄くない場合においても膜の強度や耐候性が十分でない問題を有していた。

## 【 0 0 1 8 】

本発明はこの様な問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、高透過率で機械的強度に優れ、かつ、低抵抗、低反射率並びに耐候性等の諸特性を有すると共に、可視光線域での透過光線プロファイルに優れた透明導電性基材の製造を可能とする透明導電層形成用塗液を提供することにある。

## 【 0 0 1 9 】

## 【課題を解決するための手段】

すなわち、請求項 1 に係る発明は、

溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 1 ～ 1 0 0 n m の金微粒子若しくは金を 5 ～ 9 5 重量%含有する金含有貴金属微粒子を主成分とし、透明基板上に透明導電層を形成する透明導電層形成用塗液を前提とし、

メルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物が含まれていることを特徴とし、

また、請求項 2 に係る発明は、

請求項 1 記載の発明に係る透明導電層形成用塗液を前提とし、

上記金含有貴金属微粒子が、銀微粒子の表面に金をコーティングした金コート銀微粒子であることを特徴とし、

請求項 3 に係る発明は、

請求項 1 または 2 記載の発明に係る透明導電層形成用塗液を前提とし、

無機バインダーが含まれていることを特徴とする。

## 【 0 0 2 0 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

## 【 0 0 2 1 】

金は化学的に安定で、耐候性、耐薬品性、耐酸化性等に優れており、更に、比抵抗が銀、銅に次いで低いため、上記透明導電層の金属微粒子として金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子を用いれば、透明導電層における良好な導電性と高い化学的安定性の両立が図れる。しかし、金属は、元来、可視光において透明性をもたないため、透明導電層を形成するには金属微粒子を可視光の波長より小さくしかつ膜厚を非常に薄くしなければならない。また、高透過率化を目指すには、膜厚を更に薄くしていかなければならないが、透明導電層における膜厚を金属微粒子径の1～3倍程度までに薄くすると、透明導電層内での金属微粒子の密度が低くなり、導電パスが十分に形成されなくなって抵抗値が上昇してしまう。

## 【 0 0 2 2 】

この問題を解決する方法としては、膜厚が非常に薄い透明導電層形成中において金属微粒子同士をある程度凝集させて高度に発達した網目状(ネットワーク)構造を形成する方法が考えられる。すなわち、このような網目状構造においては、金属微粒子から成る網目状部分が導電パスとして機能する一方、網目状構造において形成された穴の部分が光線透過率を向上させる機能を果たすため、結果として低抵抗でかつ高透過率の透明導電層を形成できると考えられる。そして、金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子が適用された従来の透明導電層においても、この網目状構造は塗布後の成膜過程において形成されていたが、透明導電層における膜厚が非常に薄い場合においてはその形成が不十分となり低抵抗の透明導電層を形成することが困難であった。

## 【 0 0 2 3 】

本発明は、金と比較的強固な結合を形成するメルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物を透明導電層形成用塗液内に配合した場合、膜厚が非常に薄い透明導電層形成中においても、メルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する上記化合物が、金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子に作用して塗布後の成膜過程において上述した網目状構造を容易に形成させる効果を有することを見出し完成されたもので、従来よりも高透過率の領域でも低い抵抗値を得ることが可能となる。

## 【 0 0 2 4 】

また、金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子における網目状構造の上記穴の部分を通じて、透明基板と酸化珪素等バインダーマトリックスとの接触面積が増大するため透明基板とバインダーマトリックスの結合が強くなり、この結果、透明導電層における膜強度が高くなる効果も同時に得ることができる。

## 【0025】

更に、メルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物の種類によっては、金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子と比較的強固に結合した上記化合物を介し、金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子と酸化珪素等バインダーマトリックスとの結合が図れるため、透明導電層における膜強度や耐候性の改善も図れる。例えば、金-銀2成分系貴金属微粒子(すなわち金含有貴金属微粒子)と酸化珪素のバインダーマトリックスとで構成された透明導電層を屋外に放置する(但し、この透明導電層はガラス基板上に形成されている)と、雨水や太陽光中の紫外線により1~2ヶ月で膜劣化が起きて透明導電層における表面抵抗の上昇を生ずるが、メルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物が含まれた透明導電層形成用塗液を用いて形成された透明導電層においては、金含有貴金属微粒子の金含有量にもよるが3ヶ月以上の屋外放置でも透明導電層は全く変化せず、優れた耐候性を示す。また、透明導電層の膜強度についても、メルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物が含まれた透明導電層形成用塗液を用いて形成された透明導電層は従来の透明導電層形成用塗液が適用された透明導電層より優れている。

## 【0026】

ここで、本発明における金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子はその平均粒径が1~100nmであることを要する(請求項1)。上記微粒子において、1nm未満の場合、この微粒子の製造は困難であり、かつ、透明導電層形成用塗液中で凝集し易く実用的でないからである。また、100nmを超えると、形成された透明導電層の可視光線透過率が低くなり過ぎてしまい、仮に、膜厚を薄く設定して可視光線透過率を高くした場合でも、表面抵抗が高くなり過ぎてしまい実用的ではないからである。尚、ここで言う平均粒径とは、透過電子顕微鏡(TEM)で観察される微粒子の平均粒径を示している。

## 【 0 0 2 7 】

また、上記金含有貴金属微粒子内の金の含有量は5～95重量%の範囲（請求項1）に設定され、好ましくは50～90重量%の範囲に設定するとよい。金の含有量が5重量%未満だと、銀等金以外の貴金属に対する金の保護効果が弱まって数年という長期で考えた場合に紫外線等の影響による膜劣化が起こることがあり、95重量%を超えるとコスト的に難があるからである。また、上記金含有貴金属微粒子としては、金と金以外の複数の貴金属から成る上述した合金微粒子等が考えられるが、中でも、銀微粒子表面に金をコーティングした金コート銀微粒子を挙げることができる（請求項2）。

## 【 0 0 2 8 】

次に、金属微粒子として金コート銀微粒子が適用され、かつ、メルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物が含まれた本発明に係る透明導電層形成用塗液は以下のような方法で製造することができる。

## 【 0 0 2 9 】

まず、既知の方法〔例えば、Carey-Lea法、Am.J.Sci., 37, 47 (1889)、Am.J.Sci., 38 (1889)〕により銀微粒子のコロイド分散液を調製する。すなわち、硝酸銀水溶液に、硫酸鉄（II）水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液を加えて反応させ、沈降物を濾過・洗浄した後、純水を加えることにより簡単に銀微粒子のコロイド分散液（Ag：0.1～10重量%）が調製される。この銀微粒子のコロイド分散液の調製方法は平均粒径1～100nmの銀微粒子が分散されたものであれば任意でありかつこれに限定されるものではない。次いで、得られた銀微粒子のコロイド分散液に還元剤を加え、更に、アルカリ金属の金酸塩溶液とメルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物とを混合したものを加えることで、銀微粒子表面に金がコーティングされた金コート銀微粒子が得られかつこの金コート銀微粒子とメルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物とが反応してコーティング層表面に上記化合物が結合され若しくはこの化合物でコーティング層表面が覆われた金コート銀微粒子のコロイド状分散液を得ることができる。

## 【 0 0 3 0 】

尚、上記銀微粒子のコロイド分散液内にメルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物を混合するタイミングとしては、アルカリ金属の金酸塩溶液と同時に上記化合物を混合するコーティング時以外に、銀微粒子のコロイド分散液内に還元剤とアルカリ金属の金酸塩溶液を混合して銀微粒子表面を金でコーティングしたコーティング処理後に上記化合物を混合してもよい。但し、金のコーティング処理前において、銀微粒子のコロイド分散液内にメルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物を単独で混合させることは好ましくない。上記化合物を単独で混合させた場合、その後に金のコーティング処理を行っても十分なコーティングができず、良好な金コート銀微粒子の分散液が得られないことがあるからである。この原因として、上記化合物を単独で混合させた場合にメルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する上記化合物により銀微粒子表面が覆われていることが考えられる。

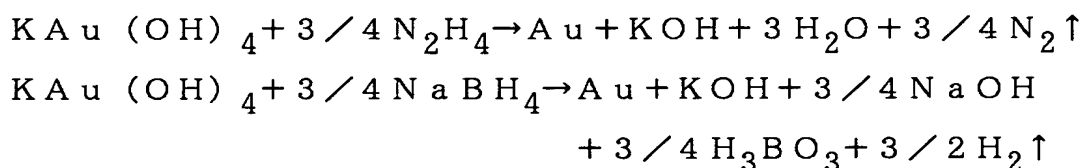
## 【0031】

また、上記還元剤には、ヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )、水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) 等の水素化ホウ素化合物、ホルムアルデヒド等を用いることができるが、銀微粒子のコロイド分散液に加えられたときに銀超微粒子の凝集を起こさず、金酸塩を金に還元できれば任意でありこれらに限定されるものではない。

## 【0032】

例えば、金酸カリウム [ $\text{KAu}(\text{OH})_4$ ] をヒドラジンあるいは水素化ホウ素ナトリウムで還元する場合の還元反応は、それぞれ以下の様に示される。

## 【0033】



ここで、還元剤として上記水素化ホウ素ナトリウムを用いた場合、上記反応式から確認できるように還元反応により生じる電解質の濃度が高くなり、後述するように微粒子が凝集し易く、還元剤としての添加量が限られるため、用いる銀微粒子のコロイド分散液における銀濃度を高くできない不便さがある。

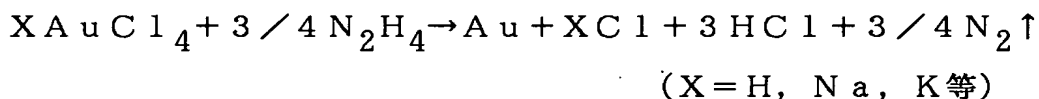
## 【0034】

一方、還元剤として上記ヒドラジンを用いた場合、上記反応式から確認できるように還元反応により生じる電解質が少ないため還元剤としてより適している。

【0035】

尚、金のコーティング原料として、アルカリ金属の金酸塩以外の塩、例えば塩化金酸 ( $\text{HAuCl}_4$ )、または、塩化金酸塩 ( $\text{NaAuCl}_4$ 、 $\text{KAuCl}_4$  等) を用いると、ヒドラジンによる還元反応は以下のように示される。

【0036】



この様に塩化金酸等を適用した場合、上記金酸塩を用いた場合と比較して、還元反応による電解質濃度が高くなるだけでなく塩素イオンを生じるため、これが銀微粒子と反応し、難溶性の塩化銀を生成してしまうことから、本発明に係る透明導電層形成用塗液の原料に用いることは困難である。

【0037】

次に、コーティング層表面にメルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物が結合され若しくはこの化合物で覆われた金コート銀微粒子のコロイド状分散液は、この後、透析、電気透析、イオン交換、限外濾過等の脱塩処理方法により分散液内の電解質濃度を下げることが好ましい。これは、電解質濃度を下げないとコロイドは電解質で一般に凝集してしまうからであり、この現象は、Schulze-Hardy則としても知られている。

【0038】

次いで、上記脱塩処理が施された金コート銀微粒子のコロイド状分散液を減圧エバポレーター、限外濾過等の方法で濃縮処理して、メルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物が結合され若しくはこの化合物で覆われた上記金コート銀微粒子の分散濃縮液を得、この金コート銀微粒子の分散濃縮液に、溶媒単独若しくは無機バインダーが含まれた溶媒を混合して成分調整（微粒子濃度、水分濃度等）を行い、金属微粒子として金コート銀微粒子が適用された本発明に係る透明導電層形成用塗液が得られる（請求項1～3）。

【0039】

ここで、脱塩処理方式として限外濾過が適用された場合、この限外濾過は上述したように濃縮処理としても作用することから脱塩処理と濃縮処理を同時進行で行うことも可能である。また、上記溶媒については、金コート銀微粒子の分散濃縮液内に含まれる溶媒で代用してもよい(すなわち、溶媒単独の使用を省略してもよい)。また、無機バインダーについては、金コート銀微粒子の分散濃縮液あるいは溶媒内に含ませた状態で追加混合してもよいし、無機バインダーをそのまま追加混合してもよく、その混合の方法は任意である。また、上記溶媒としては特に制限はなく、塗布方法や製膜条件により、適宜に選定される。例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール(DAA)等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系溶媒、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル等のグリコール誘導体、フォルムアミド、N-メチルフォルムアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド(DMSO)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0040】

尚、上記金コート銀微粒子のコロイド分散液に代えて金微粒子のコロイド分散液を適用した場合、同様の方法にて金属微粒子として金微粒子が適用された本発明に係る透明導電層形成用塗液を得ることが可能である。

## 【0041】

次に、この様にして得られた本発明に係る透明導電層形成用塗液を用いて、透明基板、および、この透明基板上に形成されかつ表面にメルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物が結合され若しくはこの化合物で覆われた平均粒径1~100nmの金微粒子または金-銀2成分系貴金属微粒子等の金含有貴金属微粒子とバインダーマトリックスを主成分とする透明導電層とこの上に形成された透明コート層から成る透明2層膜でその主要部が構成される透明導電性基材を得ることができる。

## 【0042】

そして、透明基板上に上記透明 2 層膜を形成するには以下の方法でこれを行うことができる。すなわち、溶媒と、平均粒径 1 ~ 1 0 0 n m の金微粒子または金コート銀微粒子等の金含有貴金属微粒子と、メルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物(この化合物と金微粒子または金含有貴金属微粒子は反応して上述したように金微粒子または金含有貴金属微粒子表面は上記化合物により覆われている)とを主成分とする本発明に係る透明導電層形成用塗液を、ガラス基板、プラスチック基板等の透明基板上にスプレーコート、スピンコート、ワイヤーバーコート、ドクターブレードコート等の手法にて塗布し、必要に応じて乾燥した後、例えばシリカゾル等を主成分とする透明コート層形成用塗布液を上述した手法によりオーバーコートする。次に、オーバーコートした後、例えば 5 0 ~ 3 5 0 ° C 程度の温度で加熱処理を施しオーバーコートした透明コート層形成用塗布液の硬化を行って上記透明 2 層膜を形成する。尚、 5 0 ~ 3 5 0 ° C 程度の加熱処理では、金-銀 2 成分系貴金属微粒子等の金含有貴金属微粒子は金で保護されているため問題を生じないが、銀微粒子であると 2 0 0 ° C を超えた場合に酸化拡散により表面抵抗値が上昇し膜の劣化が生じる。

## 【 0 0 4 3 】

ここで、メルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物が配合された本発明に係る透明導電層形成用塗液を用いて透明導電層を形成した場合、上記化合物が含まれていない従来の透明導電層形成用塗液を適用した場合と比較して金微粒子または金含有貴金属微粒子の網目状構造化が発達し、高透過率領域での膜の導電性向上に大きく寄与している。

## 【 0 0 4 4 】

また、金微粒子または金含有貴金属微粒子における網目状構造の上記穴の部分を紹介し透明基板と酸化珪素等バインダーマトリックスとの接触面積が増大するため、透明基板とバインダーマトリックスの結合が強くなり、透明導電層における膜強度の向上も図れる。

## 【 0 0 4 5 】

更に、シリカゾル等を主成分とする透明コート層形成用塗布液を上述した手法によりオーバーコートした際、金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子と比較的強



固に結合しているメルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物の官能基と上記シリカゾル等とが相互作用し、上記化合物を介して金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子とシリカゾル等との結合が図れるため、透明導電層における膜強度や耐候性の改善も図れる。

## 【 0 0 4 6 】

尚、上記シリカゾルとしては、オルトアルキルシリケートに水や酸触媒を加えて加水分解し、脱水縮重合を進ませた重合物、あるいは既に4～5量体まで加水分解縮重合を進ませた市販のアルキルシリケート溶液を、さらに加水分解と脱水縮重合を進行させた重合物等を利用することができる。また、脱水縮重合が進行すると、溶液粘度が上昇して最終的には固化してしまうので、脱水縮重合の度合いについては、ガラス基板やプラスチック基板などの透明基板上に塗布可能な上限粘度以下のところに調整する。但し、脱水縮重合の度合いは上記上限粘度以下のレベルであれば特に指定されないが、膜強度、耐候性等を考慮すると重量平均分子量で500から3000程度が好ましい。そして、アルキルシリケート部分加水分解重合物は、透明2層膜の加熱焼成時に脱水縮重合反応がほぼ完結して、硬いシリケート膜（酸化ケイ素を主成分とする膜）になる。また、上記シリカゾルに、弗化マグネシウム微粒子、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル等を加え、透明コート層の屈折率を調節して透明2層膜の反射率を変えることも可能である。

## 【 0 0 4 7 】

以上説明したように、本発明に係る透明導電層形成用塗液を適用して形成された透明導電層を具備する透明導電性基材は、従来より高透過率で機械的強度に優れ、低抵抗、低反射率並びに耐候性、耐紫外線性等の諸特性を有すると共に、可視光線域での透過光線プロファイルに優れているため、例えば、上述したブラウン管（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、蛍光表示管（VFD）、フィールドエミッションディスプレイ（FED）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）、液晶ディスプレイ（LCD）等表示装置における前面板等に用いることができる。

## 【 0 0 4 8 】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、本文中の「%」は、透過率、反射率、ヘーズ値の(%)を除いて「重量%」を示し、また「部」は「重量部」を示している。

## 【0049】

## [実施例1]

前述のC a r e y - L e a 法により銀微粒子のコロイド分散液を調製した。

## 【0050】

具体的には、9%硝酸銀水溶液33gに、23%硫酸鉄(II)水溶液39gと37.5%クエン酸ナトリウム水溶液48gの混合液を加えた後、沈降物をろ過・洗浄した後、純水を加えて、銀微粒子のコロイド分散液(Ag:0.15%)を調製した。この銀微粒子のコロイド分散液80gにヒドラジン1水和物( $N_2H_4 \cdot H_2O$ )の1%水溶液10.0gを加えて攪拌しながら、金酸カリウム $[K Au(OH)_4]$ 水溶液(Au:0.15%)320gと1%チオリンゴ酸水溶液0.6gの混合液を加え、チオリンゴ酸で覆われた金コート銀微粒子のコロイド分散液を得た。

## 【0051】

チオリンゴ酸で覆われた金コート銀微粒子のコロイド分散液をイオン交換樹脂(三菱化学社製商品名ダイヤイオンSK1B, SA20AP)で脱塩した後、限外ろ過により濃縮した液にエタノール(EA)とジアセトンアルコール(DAA)を加え、チオリンゴ酸で覆われた金コート銀微粒子が含まれた実施例1に係る透明導電層形成用塗液(Ag:0.06%、Au:0.25%、チオリンゴ酸:0.003%、水:9.7%、DAA:10.0%、EA:79.9%)を得た。得られた実施例1に係る透明導電層形成用塗液を透過電子顕微鏡で観察した結果、チオリンゴ酸で覆われた金コート銀微粒子の平均粒径は、7.8nmであった。

## 【0052】

次に、この実施例1に係る透明導電層形成用塗液を、35℃に加熱されたガラス基板(厚さ3mmのソーダライムガラス)上に、スピncコート(150rpm

、60秒間)した後、続けて、シリカゾル液から成る透明コート層形成用塗布液をスピコート(150rpm, 60秒間)し、更に、200℃、20分間硬化させて、チオリンゴ酸で覆われた金-銀2成分系貴金属微粒子を有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例1に係る透明導電性基材を得た。

## 【0053】

尚、上記200℃、20分間の加熱処理を施した際、金コート銀微粒子内においては金、銀の熱拡散による合金化層形成の可能性がある、上記金コート銀微粒子内のコート層が金単体で構成されているとは限らない場合が存在する。このため、本明細書では、透明導電層形成用塗液内において金コート銀微粒子が適用されている場合においても、金と銀とで構成される透明導電層内の微粒子については、金コート銀微粒子と表現せずに上述したように金-銀2成分系貴金属微粒子と表現する。

## 【0054】

ここで、上記シリカゾル液は、メチルシリケート51(コルコート社製商品名)を19.6部、エタノール57.8部、1%硝酸水溶液7.9部、純水14.7部を用いて、 $\text{SiO}_2$ (酸化ケイ素)固形分濃度が10%で、重量平均分子量が2850のものを調製し、最終的に、 $\text{SiO}_2$ 固形分濃度が0.8%となるようにイソプロピルアルコール(IPA)とn-ブタノール(NBA)の混合物(IPA/NBA=3/1)により希釈して得ている。

## 【0055】

そして、ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性(表面抵抗、可視光線透過率、透過率の標準偏差、ヘーズ値、ボトム反射率/ボトム波長)を以下の表1に示す。

## 【0056】

尚、上記ボトム反射率とは透明導電性基材の反射プロファイルにおいて極小の反射率をいい、ボトム波長とは反射率が極小における波長を意味している。

## 【0057】

また、製造された実施例 1 に係る透明導電性基材の反射プロファイルを図 1 に、また、透過プロファイルを図 2 に合わせて示す。

【 0 0 5 8 】

また、表 1 において可視光線波長域（380～780 nm）の透明基板（ガラス基板）を含まない透明 2 層膜だけの透過率は、以下の様にして求められている。

【 0 0 5 9 】

すなわち、

透明基板を含まない透明 2 層膜だけの透過率（％）

$$= [ ( \text{透明基板ごと測定した透過率} ) / ( \text{透明基板の透過率} ) ] \times 100$$

ここで、本明細書においては、特に言及しない限り、透過率としては、透明基板を含まない透過率（すなわち透明 2 層膜の透過率）を用いている。

【 0 0 6 0 】

また、透明 2 層膜の表面抵抗は、三菱化学(株)製の表面抵抗計ロレスタ AP（MCP-T400）を用い測定した。ヘイズ値と可視光線透過率は、透明基板ごと、村上色彩技術研究所製のヘイズメーター（HR-200）を用いて測定した。反射率および反射・透過プロファイルは、日立製作所(株)製分光光度計（U-4000）を用いて測定した。また、チオリンゴ酸で覆われた金コート銀微粒子の粒径は日本電子製の透過電子顕微鏡で評価している。

【 0 0 6 1 】

〔実施例 2〕

実施例 1 で調製したチオリンゴ酸により覆われた金コート銀微粒子コロイド分散液の濃縮液に、エタノール（EA）、ジアセトンアルコール（DAA）と無機バインダーとしてテトラメチルシリケートの 4 量体（コルコート社製商品名メチルシリケート 51）を加えて、チオリンゴ酸で覆われた平均粒径 7.8 nm の金コート銀微粒子が含まれた実施例 2 に係る透明導電層形成用塗液（Ag：0.06％、Au：0.25％、チオリンゴ酸：0.003％、SiO<sub>2</sub>：0.01％、水：9.7％、DAA：10.0％、EA：79.9％）を得た。

【 0 0 6 2 】

そして、この実施例 2 に係る透明導電層形成用塗液を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、チオリンゴ酸で覆われた金－銀 2 成分系貴金属微粒子を有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 2 に係る透明導電性基材を得た。

【0063】

ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【0064】

〔実施例 3〕

実施例 1 と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液 8 0 g を用い、かつ、ヒドラジン 1 水和物 ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) の 1 % 水溶液 7. 0 g、金酸カリウム [ $\text{KAu}(\text{OH})_4$ ] 水溶液 ( $\text{Au} : 0. 15\%$ ) 2 4 0 g とチオサリチル酸ナトリウムの 1 % 水溶液 0. 1 6 g を用いると共に、実施例 1 と同様の処理を行なってチオサリチル酸で覆われた平均粒径 9. 1 nm の金コート銀微粒子が含まれた実施例 3 に係る透明導電層形成用塗液 ( $\text{Ag} : 0. 08\%$ 、 $\text{Au} : 0. 22\%$ 、チオサリチル酸 : 0. 002 %、水 : 12. 1 %、 $\text{DAA} : 10. 0\%$ 、 $\text{EAA} : 77. 4\%$ ) を得た。

【0065】

そして、この実施例 3 に係る透明導電層形成用塗液を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、チオサリチル酸で覆われた金－銀 2 成分系貴金属微粒子を有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 3 に係る透明導電性基材を得た。

【0066】

ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【0067】

〔実施例 4〕

実施例 1 と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液 8 0 g を用い、かつ、ヒドラジン 1 水和物 ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) の 1 % 水溶液 1 0. 0 g、金酸カリ

ウム  $[K Au (OH)_4]$  水溶液 ( $Au : 0.15\%$ ) 320 g とチオジグリコール酸の 1% 水溶液 1.2 g を用いると共に、実施例 1 と同様の処理を行なってチオジグリコール酸で覆われた平均粒径 8.8 nm の金コート銀微粒子が含まれた実施例 4 に係る透明導電層形成用塗液 ( $Ag : 0.06\%$ 、 $Au : 0.24\%$ 、チオジグリコール酸 : 0.006%、水 : 10.2%、DAA : 10.0%、EA : 79.4%) を得た。

## 【0068】

そして、この実施例 4 に係る透明導電層形成用塗液を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、チオジグリコール酸で覆われた金－銀 2 成分系貴金属微粒子を有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 4 に係る透明導電性基材を得た。

## 【0069】

ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

## 【0070】

## 【実施例 5】

実施例 1 と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液 80 g を用い、かつ、ヒドラジン 1 水和物 ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) の 1% 水溶液 10.0 g、金酸カリウム  $[K Au (OH)_4]$  水溶液 ( $Au : 0.15\%$ ) 320 g とジチオジグリコール酸の 1% 水溶液 0.2 g を用いると共に、実施例 1 と同様の処理を行なってジチオジグリコール酸で覆われた平均粒径 7.1 nm の金コート銀微粒子が含まれた実施例 5 に係る透明導電層形成用塗液 ( $Ag : 0.05\%$ 、 $Au : 0.23\%$ 、ジチオジグリコール酸 : 0.001%、水 : 9.3%、DAA : 10.0%、EA : 80.3%) を得た。

## 【0071】

そして、この実施例 5 に係る透明導電層形成用塗液を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、ジチオジグリコール酸で覆われた金－銀 2 成分系貴金属微粒子を有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 5 に係る透

明導電性基材を得た。

【 0 0 7 2 】

ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【 0 0 7 3 】

〔実施例 6〕

実施例 1 と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液 8 0 g を用い、かつ、ヒドラジン 1 水和物 ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) の 1 % 水溶液 1 0 . 0 g、金酸カリウム  $[KAu(OH)_4]$  水溶液 ( $Au : 0 . 1 5 \%$ ) 3 2 0 g と  $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランの 1 % 水溶液 0 . 6 g を用いると共に、実施例 1 と同様の処理を行なって  $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン(実際にはメトキシ基は塗液中で加水分解されてシラノール基  $[Si-OH]$  が形成されている)で覆われた平均粒径 8 . 3 nm の金コート銀微粒子が含まれた実施例 6 に係る透明導電層形成用塗液 ( $Ag : 0 . 0 6 \%$ 、 $Au : 0 . 2 3 \%$ 、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン : 0 . 0 0 3 %、水 : 8 . 6 %、 $DAA : 1 0 . 0 \%$ 、 $EA : 8 1 . 0 \%$ ) を得た。

【 0 0 7 4 】

そして、この実施例 6 に係る透明導電層形成用塗液を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランで覆われた金-銀 2 成分系貴金属微粒子を有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 6 に係る透明導電性基材を得た。

【 0 0 7 5 】

ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【 0 0 7 6 】

〔比較例〕

実施例 1 と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液 8 0 g を用い、かつ、ヒドラジン 1 水和物 ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) の 1 % 水溶液 7 . 0 g、金酸カリウム  $[KAu(OH)_4]$  水溶液 ( $Au : 0 . 1 5 \%$ ) 2 4 0 g と 1 % 高分子分散剤水溶液 0 . 4 8 g を用いると共に、実施例 1 と同様の処理を行なって平均粒径

8. 3 nmの金コート銀微粒子が分散された比較例に係る透明導電層形成用塗液 (Ag : 0. 0 8 %、Au : 0. 2 3 %、水 : 1 2. 0 %、DAA : 1 0. 0 %、EA : 7 7. 9 %) を得た。

【0 0 7 7】

そして、この比較例に係る透明導電層形成用塗液を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、金－銀 2 成分系貴金属微粒子を有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、比較例に係る透明導電性基材を得た。

【0 0 7 8】

ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【0 0 7 9】

【表1】

	金の含有量 (重量%)	表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	可視光線 透過率(%)	透過率の標準 偏差 (注1)	ヘーズ値 (%)	ボトム反射率(%) ／ボトム波長(nm)
実施例 1	8 0. 6	6 4 8	8 7. 3	0. 5 6	0. 0	0. 4 4 / 5 3 5
実施例 2	8 0. 6	7 5 3	8 6. 9	0. 5 6	0. 0	0. 4 8 / 5 2 0
実施例 3	7 3. 3	7 2 6	8 7. 0	0. 5 8	0. 1	0. 4 5 / 5 5 5
実施例 4	8 0. 0	7 7 1	8 7. 0	0. 5 4	0. 0	0. 4 2 / 5 1 0
実施例 5	8 2. 1	8 3 6	8 7. 5	0. 5 3	0. 0	0. 5 0 / 5 0 5
実施例 6	7 9. 3	9 2 5	8 6. 7	0. 6 2	0. 0	0. 4 9 / 5 2 5
比較例	7 4. 2	2 2 5 3	8 6. 9	0. 5 8	0. 1	0. 3 7 / 5 1 5

注 1 : 可視光線波長域 (3 8 0 ~ 7 8 0 nm) の 5 nm おきの各波長における透明基板を含まない透明 2 層膜だけの透過率 (%) に対する値である。

#### 『耐候性試験』

実施例 1 ~ 6 に係る透明導電性基材と比較例に係る透明導電性基材を、屋外の直射日光が当たる条件下に 3 ヶ月間放置し、透明基板 (ガラス基板) 上に設けた



透明 2 層膜の表面抵抗値とその外観を調べた。この結果を以下の表 2 に示す。

【 0 0 8 0 】

【表 2】

	表 面 抵 抗 ( $\Omega/\square$ )		2 層膜の外観
	初期値	屋外放置 3 ヶ月の値	
実施例 1	6 4 8	6 5 4	変化なし
実施例 2	7 5 3	8 0 1	変化なし
実施例 3	7 2 6	7 0 3	変化なし
実施例 4	7 7 1	7 7 9	変化なし
実施例 5	8 3 6	8 6 9	変化なし
実施例 6	9 2 5	8 5 1	変化なし
比較例	2 2 5 3	5 7 9 5	変化なし

『膜強度試験』

実施例 1 ～ 6 に係る透明導電性基材と比較例に係る透明導電性基材について、消しゴム試験（すなわち、各透明導電性基材の膜表面を消しゴムで荷重 1 k g の条件下 5 0 往復および 1 0 0 往復擦り続け、膜表面の擦傷を観察し評価する試験）を行い、透明基板（ガラス基板）上に設けた透明 2 層膜の膜強度を調べた。

【 0 0 8 1 】

結果を以下の表 3 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表 3】

	1 k g × 5 0 往復	1 k g × 1 0 0 往復
実施例 1	○	○
実施例 2	○	○
実施例 3	○	△
実施例 4	○	△
実施例 5	○	○
実施例 6	○	○
比較例	△	×

【評価基準】 ○：擦傷なし △：やや擦傷あり ×：擦傷多い

#### 「評 価」

1. 表 1 に示された結果から明らかなように各実施例に係る透明 2 層膜の表面抵抗は 6 4 8 ～ 9 2 5  $\Omega$  / □ の範囲内にあり、かつ、透明 2 層膜の可視光線透過率も 8 6 . 7 ～ 8 7 . 5 % の範囲内にあることから、各実施例に係る透明 2 層膜は高透過率でかつ低抵抗の特性を具備していることが確認できる。

#### 【 0 0 8 3 】

これに対し、比較例に係る透明 2 層膜の可視光線透過率は 8 6 . 9 % であり高透過率の特性は具備するが、透明 2 層膜の表面抵抗は 2 2 5 3  $\Omega$  / □ と高く低抵抗の特性は具備していないことが確認できる。

#### 【 0 0 8 4 】

2. また、表 2 に示された結果から明らかなように各実施例に係る透明 2 層膜の外観は変化しておらず、かつ、透明 2 層膜における表明抵抗の初期値と屋外放置 3 ヶ月の値も大きな変化がない。従って、各実施例に係る透明 2 層膜の耐候性についても十分な特性を備えていることが確認できる。

#### 【 0 0 8 5 】

他方、比較例に係る透明 2 層膜の外観は変化していないが、透明 2 層膜における表明抵抗の初期値(2 2 5 3 Ω/□)と屋外放置 3 ヶ月の値(5 7 9 5 Ω/□)からその値が大きく変化しており、比較例に係る透明 2 層膜の耐候性は不十分であることが確認できる。

【0 0 8 6】

3. 更に、表 3 の結果から、比較例に較べて各実施例に係る透明 2 層膜の機械的強度も十分であり、各実施例においてはその透明 2 層膜における機械的強度についても十分な特性を備えていることが確認できる。

【0 0 8 7】

【発明の効果】

請求項 1 ～ 3 記載の発明に係る透明導電層形成用塗液によれば、

高透過率で機械的強度に優れ、かつ、低抵抗、低反射率並びに耐候性等の諸特性を有すると共に、可視光線域での透過光線プロファイルに優れた透明導電性基材を製造できる効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

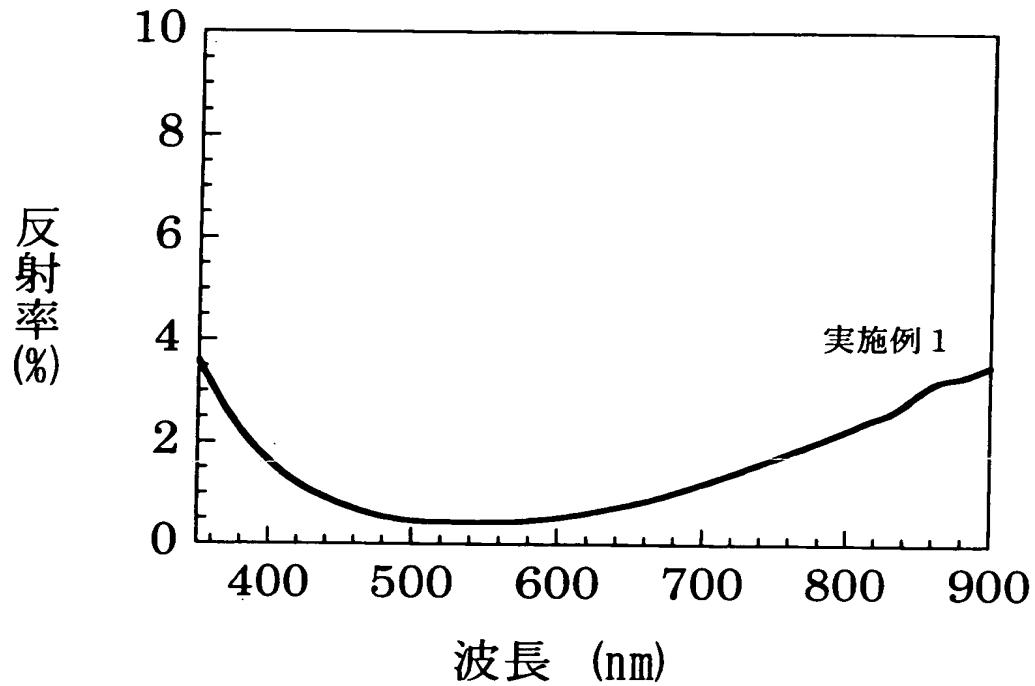
実施例 1 に係る透明導電性基材の反射プロファイルを示すグラフ図。

【図 2】

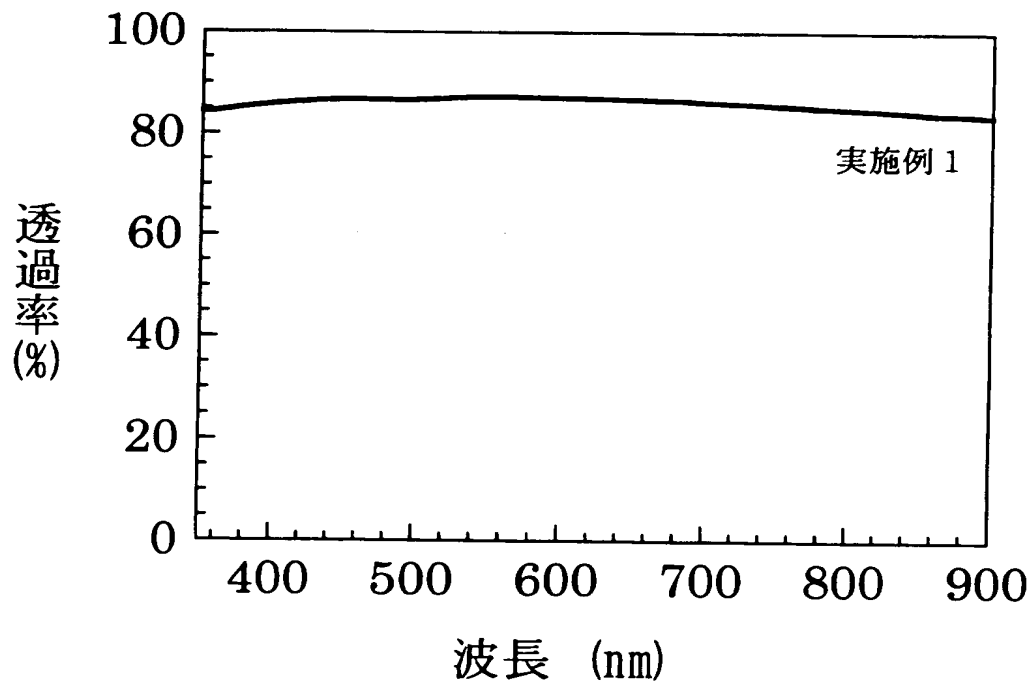
実施例 1 に係る透明導電性基材の透過プロファイルを示すグラフ図。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高透過率で機械的強度に優れ、かつ低抵抗、低反射率並びに耐候性等の諸特性を有すると共に、可視光線域での透過光線プロファイルに優れた透明導電性基材の製造を可能とする透明導電層形成用塗液を提供すること。

【解決手段】 この透明導電層形成用塗液は、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径  $1 \sim 100 \text{ nm}$  の金微粒子若しくは金を  $5 \sim 95$  重量%含有する金含有貴金属微粒子を主成分とし、かつ、メルカプト基、スルフィド基またはジスルフィド基を有する化合物が含まれていることを特徴とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183303]

1. 変更年月日	1990年 8月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区新橋5丁目11番3号
氏 名	住友金属鉱山株式会社